

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-073226

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

F23G 7/06

F23G 7/06

F23C 11/00

F28D 15/02

(21)Application number : 08-249257

(71)Applicant : KAMEYAMA HIDEO

(22)Date of filing : 30.08.1996

(72)Inventor : KAMEYAMA HIDEO
NISHIZAWA ATSUSHI
O EYU

(54) MANUFACTURE OF CONTINUOUS CATALYST BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise a reaction invert ratio sufficiently with a longer life and excellent reaction selectivity.

SOLUTION: In a base body having the surface of an alumina layer formed by anode oxidation, the diameter of the pore of the alumina layer thereof is adjusted to 200 μ m-400 μ m; by hydration treatment and baking treatment. The base body is immersed into a solution containing a silica source and treated at least once using a sol gel method to bake. Thus, at least the surface of the alumina layer is covered with a film of SiO₂ to obtain a carrier and then, a catalyst is supported on the surface of the film of SiO₂.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-73226

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
F 2 3 G 7/06	1 0 2		F 2 3 G 7/06	1 0 2 Z
	Z A B			Z A B
F 2 3 C 11/00	3 0 6		F 2 3 C 11/00	3 0 6
F 2 8 D 15/02	1 0 2		F 2 8 D 15/02	1 0 2 G

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-249257

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月30日

(71) 出願人 000158895

亀山 秀雄

東京都三鷹市井の頭2-13-28

(72) 発明者 亀山 秀雄

東京都三鷹市井の頭2-13-28

(72) 発明者 西澤 淳

東京都府中市分梅町1-22 吉田荘102

(72) 発明者 応 衛勇

中国上海市梅龍路130号

(74) 代理人 弁理士 滝田 清暉

(54) 【発明の名称】 連続触媒体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 長寿命で反応選択性に優れると共に、反応転化率をも十分に高くすることのできる連続触媒体の製造方法を提供する。

【解決手段】 陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を水和処理と焼成処理をして該基体の前記アルミナ層の細孔径を200Å~400Åに調製する。次に、シリカ源含有溶液中に浸漬し次いで焼成するゾル・ゲル法を用いて少なくとも1回処理する。このようにして、前記アルミナ層の少なくとも表面をSiO₂の皮膜で被覆して担体を得、次いで、前記SiO₂皮膜表面に触媒を担持させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を処理して該基体の前記アルミナ層の細孔径を200Å～400Åに調整した後、シリカ源含有溶液中に浸漬し次いで焼成するゾル・ゲル法を用いて少なくとも1回処理することにより、前記アルミナ層の少なくとも表面をSiO₂の皮膜で被覆して担体を得、次いで、前記SiO₂皮膜表面に触媒を担持させることを特徴とする連続触媒体の製造方法。

【請求項2】 アルミナ層の細孔を200Å～400Åとするための処理が、10～80℃の水又は温水による水和処理の後300～550℃で焼成する処理である、請求項1に記載された連続触媒体の製造方法。

【請求項3】 陽極酸化によって形成させたアルミナ層の厚みが25～150μmである、請求項1又は2に記載された連続触媒体の製造方法。

【請求項4】 ゾル・ゲル法による処理のうち、少なくとも1回は、エチレングリコールに分散させたオルト珪酸エチル微粒子による処理である、請求項1～3の何れかに記載された連続触媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は連続した触媒表面を有する連続触媒体に関し、特に、反応の選択性に優れると共に熱回収効率に優れ、ケミカルヒートパイプシステムに好適な連続触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】ケミカルヒートパイプシステムを構築するためには効率の良い熱回収が必須となる。そこで、本発明者等は、伝熱面と触媒担体が一体化した、表面に陽極酸化膜層を有する管壁型反応器の開発を進めてきた（村田、山本、亀山、化学工学論文集、vol. 19、No. 1、41～49頁（1993））。陽極酸化膜層を有するアルミニウム成形体を反応器として用いることは、触媒担体化において、触媒金属に制約がない上担体表面積が大きいという利点がある一方、陽極酸化によって形成されるAl₂O₃担体表面は、例えばメタノールの分解反応において、副反応として脱水反応を引き起こすという欠点があった。

【0003】かかる欠点に対し、本発明者らは、陽極酸化によって形成されるAl₂O₃担体表面に、ゾル・ゲル法によってSiO₂の皮膜を形成させた場合には、触媒反応の選択性を向上させることができること、及び、Al₂O₃表面に付着するシリカ粒子を細かくすることによって、触媒反応の選択性を維持し得ることを見出したが、未だ、所望する反応の転化率を十分に高くすると共に、その選択性を十分に長い間維持させるという点において満足することのできるものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者ら

は、反応選択性に優れた、長寿命の連続触媒体について更に検討した結果、ゾル・ゲル法で処理する前の、陽極酸化によって形成されたアルミナ層の細孔径を一定の範囲に調節した場合には、触媒反応の選択性、転化率及び触媒寿命を十分に改善することができることを見出し、本発明に到達した。従って本発明の目的は、長寿命で反応選択性に優れる共に、反応転化率をも十分に高くすることのできる連続触媒体の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を処理して該基体の前記アルミナ層の細孔径を200Å～400Åとした後、シリカ源含有溶液中に浸漬し次いで焼成するゾル・ゲル法を用いて少なくとも1回処理することにより、前記アルミナ層の少なくとも表面をSiO₂の皮膜で被覆して担体を得、次いで、前記SiO₂皮膜表面に触媒を担持させることを特徴とする連続触媒体の製造方法によって達成された。

【0006】本発明で使用する連続基体（以下基体とする）はアルミニウム自体のみならず、アルミニウム層を表面に少なくとも数μm有する基体を包含する。従って、本発明における基体には、例えば、マグネシウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、チタン、ジルコニウム、バナジウム、銅、銀、亜鉛、ビスマス、スズ、鉛及びアンチモン等の単一の金属又はそれらの合金の板、複数の金属板又は海绵状金属板やプラスチックシート等の表面に、公知の方法によって数μm以上のアルミニウム層を設けたもの、若しくはアルミニウム板が含まれる。

【0007】特に経済性などの点から鉄、銅、ステンレス合金の基体表面をアルミニウム層で被覆したもの及びアルミニウムの基体が好ましく、強度まで加味すると、鉄及びステンレス合金の基体表面をアルミニウム層で被覆したものが好ましい。金属又は合金等の表面にアルミニウム層を形成せしめる方法は、非水メッキ、圧着（アルミクラッド）、蒸着、どぶ付け等の公知の方法の中から適宜選択して用いることができる。

【0008】陽極酸化の技術は周知であり、処理液として例えばクロム酸水溶液、シュウ酸水溶液、硫酸水溶液等を使用することも周知である。陽極酸化の条件は、アルミニウムのBET表面積が大きくなるように適宜設定することが好ましく、本発明においては陽極酸化の処理液温度を、10～40℃とすることが好ましい。40℃を越えると基板の溶解が激しく、経済的に酸化膜を形成させることが困難となる。又、この陽極酸化の処理時間は処理条件によって異なるが、例えば稀酸水溶液を処理液とし、処理液温度を20℃、電流密度を50A/m²とした場合には2時間以上、特に4時間以上とすることが好ましい。陽極酸化によって形成されたアルミナの細

孔径は、通常約600Åである。また、陽極酸化膜の膜厚は、25~150μmとすることが好ましい。

【0009】本発明においては、上記の如くして形成したアルミナ表面の細孔径を200Å~400Åとするために、更に、10~80℃、好ましくは20~40℃の水又は温水によって水和処理するか、若しくは有機酸等の弱酸の水溶液によって処理する。又、水和処理水のpHは通常7付近である。上記処理の処理時間は、5分~120分とすることが生産効率の観点から好ましい。処理の具体的な条件は、アルミナ層の細孔径が200Å~400Åとなるような水和物ができるように、上記の範囲で適宜決定される。細孔径は300Å付近とすることが特に好ましい。

【0010】本発明においては、上記の処理の後300~550℃で焼成することにより最終的に200Å~400Åの細孔径を得ることができる。この焼成によって、処理後の基体表面が、シリカ粒子が強固に付着し得るγ-アルミナ層となる。焼成温度が300℃以下だとγ-アルミナ層の成り方が不十分であり、550℃以上では基体が損傷したり、アルミナの表面積が低下したりするので好ましくない。焼成時間は10分~5時間、好ましくは1~3時間である。

【0011】上記の処理によってアルミナ層の細孔径を200~400Åとした後、本発明においては、シリカ源を含有する溶液中に基板を浸漬し、乾燥・焼成する工程を少なくとも1度実施する。この工程を繰り返すことにより、アルミナ層上のシリカの層を厚くすることができる。この場合のシリカ源としては、コロイダルシリカ等、ゾル・ゲル法に用いられる公知のものの中から適宜選択することができる。

【0012】本発明においては、アルミナ層の内部にまでシリカ表面を形成させて、反応転化率を良好なものとすると共に触媒体を長寿命なものとするために、オルト珪酸エチル(TEOS)のような、微粒状のシリカ粒子による膜を形成し得るシリカアルコキシドを使用することが好ましい。上記TEOSの場合には、分散媒としてエチレングリコール(EG)を使用するが、水溶液としても十分に微粒子状に分散するシリカ源を使用する場合には、水を分散媒として使用することができる。

【0013】シリカ源としてシリカゾルを使用する場合には、処理液のpHを1~5とすると共に、シリカゾルの濃度を10~50重量%とし、5~20℃で6~72時間処理することが好ましい。一方、シリカ源としてシリカアルコキシドを使用する場合には、処理液のpHを4~6とすると共に、シリカアルコキシドの濃度を10~20容量%とし、10~40℃で6~72時間処理することが好ましい。また、この溶液中には、例えばMgCl₂の如き、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の塩を0.1~1重量%の範囲で含有させることが好ましい。また、有機酸や炭酸等の弱酸を加えることも有

効である。

【0014】本発明においては、上記の如く調製した基板担体のSiO₂表面上に、公知の含浸法又は電着法によって触媒を担持せしめることにより、目的とする連続触媒体を得ることができる。含浸法における処理液中の触媒濃度は、特に限定されるものではないが、0.5ミリモル/リットル~5ミリモル/リットルの範囲とすることが好ましい。濃度が高すぎると不経済となり、少なすぎると、必要とする処理時間が長くなる。

【0015】本発明で使用する触媒は特に限定されるものではないが、例えば白金族金属、白金族金属の合金、金、金合金、パラジウム、ロジウム、レニウム、マンガ、鉄、亜鉛、銅、ニッケル、ニッケル合金、コバルト、コバルト合金、ルテニウム及びビルテニウム合金、スズ等の中から選択することが好ましく、特に白金、パラジウム、ロジウム、マンガ、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択することが好ましい。又、これらの触媒物質を組み合わせたこともでき、上記金属の塩又は、上記金属の微粒子を単独又は組み合わせて用いることができる。

【0016】本発明の連続触媒体は単なる触媒として使用する他に、例えば、熱交換の機能をもたせると共に反応室の壁体として使用することにより、反応熱を直接的に外部に取り出すことができるので、ケミカルヒートパイプシステム等、種々の使用方法が可能である。また、使用方法に応じて、板状、リボン状、管状、ハニカム状等の形状とすることができる。また、所望の反応に応じて触媒活性を有する金属の種類を選択することにより、酸化反応、水素化反応、脱水素反応、加水分解反応等に対して極めて有効となる。たとえば、本発明によって得られる触媒体を使用すれば、後記の実施例に述べる如く、低濃度の有機物の分解反応も効率良く行うことができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、陽極酸化可能な表面を有する基板の表面に陽極酸化によってアルミナ層を設け、該アルミナ層の細孔径を200~400Åに調整した後、シリカ源含有溶液中に浸漬した後焼成するゾル・ゲル法を用いて少なくとも1回処理することにより、前記アルミナ層の少なくとも表面をSiO₂の皮膜で被覆して担体を得、次いで、前記SiO₂皮膜表面に触媒を担持させることによって実施する。

【0018】

【発明の効果】本発明によって得られた連続触媒体は、反応選択性が良好であるのみならず、反応転化率が高い上寿命も長いので、ケミカルヒートパイプ等の用途に好適である。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例1

アルミ基板 (JISA1050: 厚さ0.3mm) を、4重量%の硫酸水溶 (20℃) 中で陽極酸化処理 (電流密度: 50 A/m^2) して、厚さ $100 \mu\text{m}$ のアルミナ (Al_2O_3) 層を形成させた。得られた陽極酸化基板を20℃の水中に攪拌しながら1時間浸漬して水和処理し、次いで500℃で焼成して、約380Åの細孔径を有するγ-アルミナ層を有する基板を得た。

【0020】得られた基板を、オルト珪酸エチル (TEOS) 150ml とエチレングリコール30ml の混合溶液に浸漬した後、400℃で焼成して、アルミナ層表面に SiO_2 の皮膜を設けた基板担体を得た。次いで、1.0g/リットルのpdを含む、pHが11で25℃の溶液に25時間浸漬した後乾燥し、前記 SiO_2 上にPdを 0.7 g/m^2 担持させて連続触媒体Aを製造した。

【0021】実施例2. 水和処理温度を40℃1時間として細孔径が200Åのγ-アルミナ層を有する基板を得た他は、実施例1と全く同様にして連続触媒体Bを製*

* 造した。

【0022】比較例1. SiO_2 の皮膜を設ける基板として、実施例1で製造した陽極酸化しただけの基板 (細孔径は約600Å) を使用した他は、実施例1と全く同様にして比較用の連続触媒体Cを得た。

比較例2. 水和処理条件を、80℃、10分間として、細孔径が50Åのγ-アルミナ層を有する基板を得た他は、実施例1と全く同様にして連続触媒体Dを得た。

【0023】連続触媒体A、B、C及びDをそれぞれ8mm² 角に切り、石英砂で希釈した後、300℃、分圧0.1、空間速度 (SV) 約 $1,000 \text{ h}^{-1}$ で、各触媒体を用いてメタノールの分解反応を行った結果は図1に示した通りである。図1の結果からゾル・ゲル法の処理の前に、アルミナ層の細孔径を200~400Åのサイズに調整することが有効であることが実証された。

【図面の簡単な説明】

【図1】連続触媒体A、B、C及びDを用いてメタノールの分解反応を行わせたときのそれぞれの転化率及び選択率を表したグラフである。

【図1】

